

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009452631 **Image available**

WPI Acc No: 1993-146156/199318

Related WPI Acc No: 1995-084077

XRAM Acc No: C93-065126

XRPX Acc No: N93-111713

Surface reflecting mirror with high reflectivity - comprising under layers, a reflecting layer and protective layers formed on a resin substrate

Patent Assignee: ASAHI KOGAKU KOGYO KK (ASAO); ASAHI OPTICAL CO LTD (ASAO)

Inventor: FUJII H

Number of Countries: 005 Number of Patents: 012

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
GB 2261079	A	19930505	GB 9222448	A	19921026	199318 B
DE 4236637	A1	19930506	DE 4236637	A	19921029	199319
JP 5127005	A	19930525	JP 91349304	A	19911031	199325
FR 2683327	A1	19930507	FR 9212792	A	19921027	199331
FR 2687799	A1	19930827	FR 9212792	A	19921027	199345
			FR 932878	A	19921027	
JP 5281405	A	19931029	JP 92110831	A	19920403	199348
GB 2261079	B	19950614	GB 9222448	A	19921026	199527
US 5424876	A	19950613	US 92968481	A	19921029	199529
US 5583704	A	19961210	US 92968481	A	19921029	199704
			US 95383854	A	19950206	
DE 4236637	C2	20000615	DE 4236637	A	19921029	200032
JP 3120882	B2	20001225	JP 91349304	A	19911031	200102
JP 3206957	B2	20010910	JP 92110831	A	19920403	200155

Priority Applications (No Type Date): JP 92110831 A 19920403; JP 91349304 A 19911031

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
GB 2261079	A		25	G02B-005/08	
DE 4236637	A1		11	G02B-005/08	
JP 5127005	A		5	G02B-005/08	
FR 2683327	A1		23	G02B-001/10	
FR 2687799	A1		22	G02B-001/10	Div ex application FR 9212792
JP 5281405	A		6	G02B-005/08	
GB 2261079	B		1	G02B-005/08	
US 5424876	A		9	G02B-005/22	
US 5583704	A		9	G02B-005/08	Div ex application US 92968481 Div ex patent US 5424876
DE 4236637	C2			G02B-005/08	
JP 3120882	B2		5	G02B-005/08	Previous Publ. patent JP 5127005
JP 3206957	B2		6	G02B-005/08	Previous Publ. patent JP 5281405

Abstract (Basic): GB 2261079 A

A surface reflecting mirror comprises a) a resin substrate (1a), b) a SiO₂ first underlayer (2a), c) a chromium sulphide second underlayer (3a), d) a silver reflecting layer (4a), and e) a protective layer (5a, 6a, 7a, 8a).

Also claimed is a surface reflecting mirror comprising: a) a resin substrate, b) a SiO₂ underlayer, c) an Al reflecting layer, d) a SiO₂ first protective layer, e) a second protective layer selected from TiO₂, TaO₂ and ZrO₂, and f) an Al₂O₃ third protective layer.

The protective layer pref. comprises a chromium sulphide first protecting layer (5a) a SiO₂ protective layer (6a), an Al₂O₃ third

protective layer (7a), and a SiO₂ fourth protective layer (8a). The thicknesses of the first and second underlayers are 25-100nm and 1-35 nm respectively, the thickness of the reflecting layer is 50-250 nm, and the thicknesses of the first to fourth protective layers are 1-10 nm, 50-80 nm, 20-60nm and 7-23 respectively.

USE/ADVANTAGE - For use in optical prods. such as cameras, telescopes and microscopes. No point-like defects occur between the resin substrate and reflecting film, giving the mirror improved film adhesiveness, resistance to corrosion, durability and optical characteristic

Dwg.1/10

Abstract (Equivalent): GB 2261079 B

A surface reflecting mirror comprising a resin substrate, a first under layer made of silicon dioxide and formed on the resin substrate, a second under layer made of chromium sulphide and formed on the first under layer, a reflecting layer made of silver and formed on the second under layer, and a protective layer formed on the reflecting layer.

Dwg.1/3

Abstract (Equivalent): US 5583704 A

A surface reflecting mirror having a specified order of layers, said mirror comprising: a resin substrate; an under layer made of silicon dioxide and formed directly on and in contact with the resin substrate; a reflecting layer made of aluminum and formed directly on and in contact with the under layer; a first protective layer made of silicon dioxide and formed directly on and in contact with the reflecting layer; a second protective layer made of at least one material selected from the group consisting of titanium oxide, tantalum oxide and zirconium oxide, and formed directly on and in contact with the first protective layer; and a third protective layer made of aluminum oxide and formed directly on and in contact with the second protective layer.

Dwg.5/10

US 5424876 A

A surface reflecting mirror comprises a resin substrate, on which a first underlayer of SiO₂ is formed pref. 25-100 nm thick, a second underlayer of Cr sulphide, pref. 1-35 nm thick, and a reflecting layer comprising a layer of Cr sulphide, a layer of Si dioxide, a layer of Al oxide, and a layer of SiO₂.

USE/ADVANTAGE - In optical products such as cameras, telescopes and microscopes. Superior film adhesiveness, corrosion resistance, durability and without paint-like defects even in high temp. and high humidity.

Dwg.1/10

Title Terms: SURFACE; REFLECT; MIRROR; HIGH; REFLECT; COMPRISE; LAYER; REFLECT; LAYER; PROTECT; LAYER; FORMING; RESIN; SUBSTRATE

Index Terms/Additional Words: SILICON; OXIDE; CHROMIUM; SULPHIDE; SILVER

Derwent Class: A35; A89; L02; M13; P42; P73; P81

International Patent Class (Main): G02B-001/10; G02B-005/08; G02B-005/22

International Patent Class (Additional): B05D-001/36; B32B-009/00;

B32B-009/04; C23C-014/06; G02B-001/00; G02B-005/26

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L02A; L02-G10; L02-J01E; M13-H; M13-H04

Plasdoc Codes (KS): 0231 1292 2370 2482 2499 2654 2807 2851 3252

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 04- 143 155 157 158 385 466 472 54& 575 596 597 600 643 649 658

Derwent Registry Numbers: 1521-U; 1544-U; 1694-U; 1966-U

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-127005

(43) 公開日 平成5年(1993)5月25日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B	5/08	A 7316-2K		
	1/10	Z 7820-2K		

審査請求 未請求 請求項の数4 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-349304

(22) 出願日 平成3年(1991)10月31日

(71) 出願人 000000527

旭光学工業株式会社
東京都板橋区前野町2丁目36番9号

(72) 発明者 藤井 秀雄

東京都板橋区前野町2丁目36番9号 旭光
学工業株式会社内

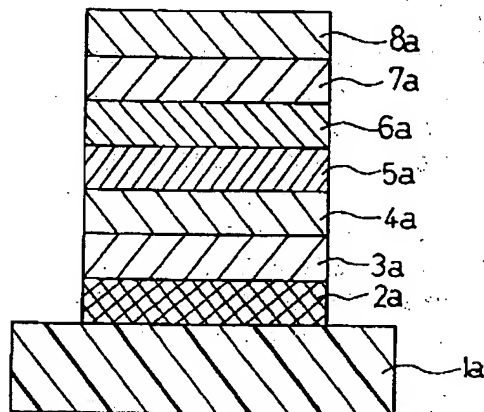
(74) 代理人 弁理士 野田 茂

(54) 【発明の名称】 表面高反射鏡

(57) 【要約】

【目的】 点状欠陥の発生を防止し、膜付着性、耐腐蝕性、耐久性、光学特性に優れた表面高反射鏡を提供すること。

【構成】 樹脂基板1a表面上に形成された二酸化ケイ素からなる第1の下地層2aと、前記第1の下地層2a上に形成された硫化クロムからなる第2の下地層3aと、前記第2の下地層3a上に形成された銀からなる反射層4aと、前記反射層4a上に形成された保護層5a、6a、7a、8aとを有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂基板表面上に形成された二酸化ケイ素からなる第1の下地層と、
前記第1の下地層上に形成された硫化クロムからなる第2の下地層と、
前記第2の下地層上に形成された銀からなる反射層と、
前記反射層上に形成された保護層と、
を有することを特徴とする表面高反射鏡。

【請求項2】 前記保護層は、前記反射層上に形成された硫化クロムからなる第1の保護層と、前記第1の保護層上に形成された二酸化ケイ素からなる第2の保護層と、前記第2の保護層上に形成された酸化アルミニウムからなる第3の保護層と、前記第3の保護層上に形成された二酸化ケイ素からなる第4の保護層とで構成されている請求項1記載の表面高反射鏡。

【請求項3】 前記第1の下地層の膜厚が25～100nmであり、前記第2の下地層の膜厚が1～35nmであり、前記反射層の膜厚が50～250nmであり、前記第1の保護層の膜厚が1～10nmであり、前記第2の保護層の膜厚が50～80nmであり、前記第3の保護層の膜厚が20～60nmであり、前記第4の保護層の膜厚が7～23nmである請求項3記載の表面高反射鏡。

【請求項4】 前記第1の下地層の内部応力が圧縮応力である請求項1、2又は3記載の表面高反射鏡。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カメラ、望遠鏡、顕微鏡等の光学製品に使用される表面反射多層膜を有する表面高反射鏡に関する。

【0002】

【従来の技術】 光学製品に使用される表面高反射鏡の反射材料としては、一般的には、可視から近赤外の範囲にわたって反射率が高い銀が使用されている。しかしながら、銀を使用する場合、単層膜では膜付着性、耐湿性、耐硫化性等の点で劣るという問題がある。このため銀の単層膜に下地層と、保護層とを形成した多層膜構成とし、膜付着性、耐湿性、耐硫化性等を付与している。このような多層膜構成の表面高反射鏡として、本発明者は特願平2-317099号明細書において、図2に示すような基板1b上に硫化クロムからなる下地層3bと、銀からなる反射層4bと、硫化クロムからなる保護層5bと、二酸化ケイ素からなる保護層6bと、酸化アルミニウムからなる保護層7bと、二酸化ケイ素からなる保護層8bとを順次形成してなる表面高反射鏡を提案している。

【0003】 このような表面高反射鏡の耐久性は、40℃～60℃における加速耐湿テストにより評価されている。前記のような構成の表面高反射鏡を、60℃、90%RH、24時間の耐湿テストにより評価したところ樹

脂基板と積層膜とが剥離し、点状欠陥が生じる場合のあることが見いだされた。点状欠陥の発生要因としては、樹脂の熱膨張や、樹脂の吸湿による膨潤の影響が考えられる。たとえば、図3のような平板形状の樹脂基材1cに表面反射膜2cを形成した試料を加熱すると、樹脂基材1cの熱膨張率が表面反射膜2cの熱膨張率よりも大きいため、表面反射膜2cが引張応力を発生し、図4に示すように試料全体が表面反射膜2cの方へ歪曲してしまう。この結果、膜密着性が低下し、樹脂基材と表面反射膜とが剥離して、点状欠陥が発生し、反射率等の光学特性や表面反射膜の耐腐蝕性等が劣化してしまう。この点状欠陥は通常雰囲気に戻すと徐々に消滅するが、膜付着性が悪くなる原因となりやすく、反射膜の耐久性が低下してしまう。近年、超精密金型加工機の出現と射出成形技術の向上により、樹脂が光学部材として利用されるようになってきている。特にポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂などのエンジニアリングプラスチックは耐熱性に優れ、高温での使用が可能であるが、上記のような点状欠陥の発生に起因する問題点はまだ解決されていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記のような問題点を解決するためになされたものであって、点状欠陥の発生を防止し、膜付着性、耐腐蝕性、耐久性、光学特性に優れた表面高反射鏡を提供することを目的としている。

【0005】

【問題点を解決するための手段】 上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は樹脂基板と表面反射膜との間に内部応力が圧縮応力を示す二酸化ケイ素からなる第1の下地層を形成することにより、高温高湿下において樹脂基板に働く表面反射膜の引張応力を緩和でき、ひいては点状欠陥の発生を防止することができるとの知見を得て本発明を完成するに至った。すなわち、本発明に係る表面高反射鏡は、樹脂基板表面上に形成された二酸化ケイ素からなる第1の下地層と、前記第1の下地層上に形成された硫化クロムからなる第2の下地層と、前記第2の下地層上に形成された銀からなる反射層と、前記反射層上に形成された保護層とを有することを特徴とする。

【0006】

【実施例】 図1は本発明の層構成を有する表面高反射鏡を概略的に示す。本発明に係る表面高反射鏡は7層構造であり、各層は真空蒸着法、スパッタリング法等により形成されている。本発明に係る表面高反射鏡は、図1に示されるように、基板1a上に二酸化ケイ素からなる第1の下地層2aが形成され、第1の下地層2a上に硫化クロムからなる第2の下地層3aが形成され、第2の下地層3a上に銀からなる反射層4aが形成され、反射層4a上に硫化クロムからなる第1の保護層5aが形成され、第1の保護層5a上に二酸化ケイ素からなる第2の

3

保護層6aが形成され、第2の保護層6a上に酸化アルミニウムからなる第3の保護層7aが形成され、第3の保護層7a上に二酸化ケイ素からなる第4の保護層8aが形成されている。

【0007】基板1aとしては、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ABS樹脂等の樹脂材料が特に制限されることなく用いられる。第1の下地層2aは二酸化ケイ素からなり、その膜厚は好ましくは25~100nmであり、特に好ましくは50~75nmである。この第1の下地層2aの内部応力は圧縮応力である。第1の下地層2aは前記樹脂基板1aと後述する表面反射膜3a~8aとの熱膨張差や水分吸収による膨張差を緩和する目的で挿入されている。樹脂基板1aの熱膨張率は表面反射膜3a~8aの熱膨張率よりも大きいので、樹脂基板1aと表面反射膜3a~8aとの積層体を加熱すると表面反射膜3a~8aが引張応力を発現し、積層体全体が表面反射膜3a~8aの方へ歪曲する(図5参照)。そこで、前記のような内部応力が圧縮応力である第1の下地層2aを樹脂基板1aと表面反射膜3a~8aとの間に挿入することにより、高温高湿下で発生する表面反射膜3a~8aの引張応力が緩和されるため、積層体の歪曲を防止することができる。

【0008】引張応力は表面反射膜3a~8aが樹脂基板1aを表面反射膜3a~8aの方へ曲げようとする応力であり(図5参照)、反縮応力は第1の下地層2aが基板1aを基板1aの方へ曲げようとする応力である(図6参照)。したがって、圧縮応力を発現する二酸化ケイ素層を第1の下地層2aとして樹脂基板1aと表面反射膜3a~8aとの間に形成することにより、樹脂基板1aと表面反射膜3a~8aとの熱膨張差に起因する歪曲を緩和できる。第2の下地層3aより表面側は耐擦傷性、耐腐蝕性、膜付着性、光学特性の維持のため、二酸化ケイ素層を増加することができないので、樹脂基板1aと第2の下地層3aとの間に第1の下地層2aを適切な膜厚だけ挿入する。これによって、60℃、90%RH、24時間の耐湿テストにおいても点状欠陥の発生しない表面高反射鏡が得られる。第2の下地層3aは硫化クロムからなり、その膜厚は1~35nmとすることが好ましく、特に3~11nmとすることが好ましい。第2の下地層3aを形成することにより、所望の膜厚の反射層4aを容易に形成できるようになる。

【0009】第2の下地層3a上に形成された銀からなる反射層4aは、50~250nmの膜厚を有するのが好ましく、特に85~215nmとすることが好ましい。膜厚が50nm未満であると、完全な反射とならずにハーフミラー化するので好ましくなく、また膜厚が250nmを超えると耐久性が劣化するので好ましくない。銀からなる反射層4a上に形成された第1の保護層

4

5aは、硫黄イオンが反射層4aに侵入することを防ぐために、硫化クロムにより形成する。第1の保護層5aは、1~10nmの膜厚を有するのが好ましく、特に2~5nmの膜厚とするのが好ましい。膜厚が10nmを超えると、硫化クロムは吸収性を有するため、可視全域で反射率の低下を生じるため好ましくない。

【0010】第1の保護層5a上に形成された第2の保護層6aは、二酸化ケイ素からなり、後述する第3の保護層7aとの組合せにより表面反射光の色調を調整するために形成されている。第2の保護層6aは、50~80nmの膜厚を有するのが好ましく、特に65~75nmとすることが好ましい。第2の保護層6a上に形成された第3の保護層7aは表面からの水分の侵入を防止し、また表面反射光の色調を調整するために、酸化アルミニウムにより形成する。第3の保護層7aは20~60nmの膜厚を有するのが好ましく、特に30~50nmとすることが好ましい。第3の保護層7a上の第4の保護層8aは、耐擦傷性等を強化するために二酸化ケイ素により形成する。第4の保護層8aは、7~23nmの膜厚とするのが好ましく、特に20~60nmとするのが好ましい。膜厚が7nm未満であると耐擦傷性等が不十分であり、また膜厚が23nmを超えると反射光の色調を損なうので好ましくない。

【0011】実施例1

図1に示す構成と同じ構成の表面高反射鏡を作成するために、まず2mm厚のポリカーボネード樹脂からなる基板1a上に、二酸化ケイ素からなる第1の下地層2aを真空蒸着法により膜厚0nm、25nm、50nm、75nm、100nm、125nmとそれぞれ条件を変えて形成して第1の下地層2aとし、さらに硫化クロムからなる第2の下地層3aを膜厚7nm形成し、銀からなる反射層4aを膜厚100nm形成し、硫化クロムからなる第1の下地層5aを膜厚3nm形成し、二酸化ケイ素からなる第2の保護層6aを膜厚75nm形成し、酸化アルミニウムからなる第3の保護層7aを膜厚38nm形成し、二酸化ケイ素からなる第4の保護層8aを膜厚12nm形成した。

【0012】〔膜付着性試験〕上記実施例の各表面高反射鏡を、それぞれ温度40℃、湿度95%RHの恒温室内に放置し、216時間経過するまで24時間毎にセロハンテープによる剥離試験を行い、膜付着性試験を行った。結果はいずれも216時間以上と良好であった。

【0013】〔耐腐蝕性試験〕上記実施例の各表面高反射鏡について、10重量%の(NH₄)₂S水溶液の液面から100mm上方に、本実施例の表面高反射鏡を設置し、4時間経過後の表面状態の変化および波長400nmにおける反射率の変化を調べる耐腐蝕性試験を行った。この結果、試験前後における表面状態の変化は認められず、また波長400nmにおける反射率変化も0%であった。また、反射色調についての試験を行なったと

ころ、ほぼニュートラルな反射色調を得ることができた。

* 24時間放置した後、表面状態を観察した。結果を表1に示す。

【0014】【耐湿テスト】上記実施例の各表面高反射鏡を、それぞれ温度60℃、湿度95%RHの恒温室に*

【0015】

【表1】

第1の下地層の膜厚	60℃、90%RH、24時間後の表面状態
0 nm	点状欠陥 多量
25 nm	点状欠陥 少量
50 nm	点状欠陥 ナシ
75 nm	点状欠陥 ナシ
100 nm	点状欠陥 少量
125 nm	点状欠陥 多量

【0016】表1の結果から、二酸化ケイ素からなる第1の下地層2aの膜厚が50～75nmの時に点状欠陥が発生していないことがわかり、本発明の樹脂光学部品の表面高反射鏡は優れた耐湿性を示すことがわかる。尚、実施例では、反射層4a上に四つの保護層5a～8aを形成した場合について説明したが、保護層の層数や構造は実施例の構造に限定されない。

【0017】

【発明の効果】以上詳述した様に、樹脂基板と表面反射膜の間に二酸化ケイ素からなる下地層を挿入することにより、60℃、95%RH、24時間のような厳しい耐湿条件においても欠陥の発生しない優れた樹脂光学部品の表面高反射鏡を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る表面高反射鏡の層構成を示す断面図である。

【図2】従来技術に係る表面高反射鏡の層構成を示す断面図である。

【図3】引張応力および圧縮応力についての説明図である。

【図4】引張応力および圧縮応力についての説明図である。

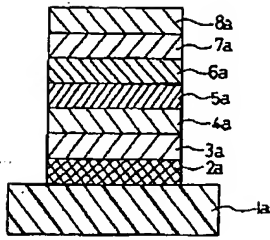
【図5】引張応力および圧縮応力についての説明図である。

【図6】引張応力および圧縮応力についての説明図である。

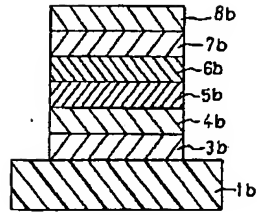
【符号の説明】

- 1a 樹脂基板
- 2a 第1の下地層
- 3a 第2の下地層
- 4a 反射層
- 5a 第1の保護層
- 6a 第2の保護層
- 7a 第3の保護層
- 8a 第4の保護層

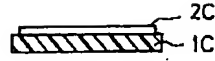
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】



【図5】



【図6】



THIS PAGE BLANK (USPTO)